

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
G06G 9/093

(11) 공개번호 특 2002-0092403
(43) 공개일자 2002년 12월 11일

| | | | |
|---------------|---|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-2002-7012799 | (87) 국제공개번호 | WO 2001/84248 |
| (22) 출원일자 | 2002년 09월 27일 | (87) 국제공개일자 | 2001년 11월 08일 |
| 변역문제출일자 | 2002년 09월 27일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/JP2000/02782 | | |
| (86) 국제출원출원일자 | 2000년 04월 27일 | | |
| (81) 지정국 | 국내특허 : 캐나다 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 | | |
| (71) 출원인 | 티코나 게엠베하 | | |
| | 독일 65451 켈스터바흐 안 데어 43 | | |
| (72) 발명자 | 나카무라도루 | | |
| | 일본치바켄아비코시쓰쿠시노3초메13-201 | | |
| (74) 대리인 | 이병호 | | |

심사청구 : 있음

(54) 정전하 화상 현상용 토너

요약

본 발명은 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이는 유리전이온도가 -20℃ 내지 60℃ 미만이고 수평균 분자량이 100 내지 20,000이다)를 함유하는 결착 수지와 착색제를 포함하는 코어와/코어용 피복 수지를 포함하는 펄 및/또는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이는 유리전이온도가 60 내지 180℃이고 수평균 분자량이 1,000 내지 100,000이다)를 함유하는 코어 피복용 수지를 포함하는 펄로 구성된 마이크로 캡슐 토너 입자로 이루어진 정전하 화상 현상용 토너에 관한 것이다. 당해 토너는 내스펜트 토너 효과, 전자성, 정착성 및 비오프셋 특성이 우수하므로, 고속으로 복사 가능한 저온 가열, 정착형 또는 압력 정착형 및 가열 롤러 정착형 정전하 화상형 복사기, 프린터 등에 사용가능하다.

백인어

토너, 코어, 펄, 결착 수지, 피복 수지

영문서

발명의 분야

본 발명은 압력 정착형 및 가열 롤러 정착형(이하, '압력 가열형' 또는 '압력 가열 방식'이라고도 한다) 정전하 화상 현상용 토너에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은 건식 자성 1성분형, 건식 비자성 1성분형, 건식 2성분형, 액체 건식형 또는 액체형의 실질적으로 적용 가능한 토너형 현상제에 관한 것으로서, 이는 필름 또는 복사될 기타 기재 위에 압력 정착시킬 수 있으며, 심지어 가열 롤러 정착의 경우에도 100℃ 미만의 저온에서 압력 정착시킬 수 있기에 적합한 정착 특성(이하, '정착성'이라고 한다), 토너 스펜트성(toner spent property) 및 투명도를 갖고, 선명한 화상을 형성할 수 있고, 고속 정착성 및 보존 안정성이 우수하여 오프셋 현상이 일어나지 않는 적합한 온도 범위(이하, '비오프셋 온도 범위(offset-free temperature range)'라고 한다)를 확보할 수 있다.

본 발명은 또한 복사기, 프린터, 팩시밀리, 컬러 복사기, 컬러 레이저 복사기, 컬러 레이저 프린터 및 고속 전자사진식 프린터에서 광범위하게 적용할 수 있는 위에서 언급한 토너에 관한 것이다.

배경기술

최근 사무처리 자동화의 급속한 전파로 인해, 정전하 화상 현상용 복사기 및 프린터에서 고속 인쇄에 대응하기 위한 내기계충격성(resistance to mechanical impact)이 우수할 것과 고급 화상, 즉, 선명성, 저

온 정확성 및 컬러 토너에 대응하기 위한 광 투과성이 우수할 것이 점차적으로 요망된다.

고속 복사 및 고온 화상에 대한 이러한 필요성은 저온에서 실제로 적용할 수 있도록 광범위한 비오프셋 온도 범위 및 필수적이고 적합한 토너 입자 강도의 확보를 요한다. 또한, 정착 물에 오일을 공급할 필요가 없어 복사될 기재를 오염시킬 문제가 없는, 오일 프리형(oil-free type) 복사방법의 실현이 기대된다.

이러한 상황하에, 본 발명자들은 일본 공개특허공보 제2000-66438호에서 사이클릭 구조를 갖는 폴리올레핀 수지를 결착 수지로서 포함하고 지방산 아마이드 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 및 산 개질된 폴리프로필렌 왁스의 적합한 혼합물을 사용하여 각종 기능을 부여함으로써 가열 롤러 정착형 정전하 화상 현상용 토너가 위의 요구에 부응할 수 있음을 밝혀내고 기재하였다.

그러나, 당해 토너는 가열 롤러 정착 적용시 복사 속도와 정착 온도 면에서 한계가 있다. 한편, 최근 시장에서는 훨씬 빠른 복사 속도 및 전력 절약 필요성으로 인한 저온 정착에 요구되는 적합한 대응책이 요구된다.

전자사진 방식으로 가하고 혼합된 세 가지 또는 네 가지 색(Y: 황색, M: 마젠타, C: 시안, B: 청색)을 갖는 완전 컬러 화상 형성시, 복사될 기재로의 전자 방법은 구(sphere)에 대단히 가깝거나 실제 구이고 평활한 표면 상태를 갖는 토너 입자를 필요로 한다.

그러나, 통상적인 기계적 분쇄 방법 및 고속 공기 유동을 사용하는 공기 충격 분쇄 방법은 구형이고 표면이 평활한 토너를 제조하는 데 거의 성공적일 수 없다.

완전 컬러 화상을 종이, OHP 필름 또는 기타 복사될 기재에 정착시키는 데 통상적이고 일반적으로 사용되는 가열 롤러 정착 방식에서, 3색 또는 4색 토너를 정착시키기 위해서 과량의 열이 공급되어야 하고, 실리콘 오일 등이 또한 가열 롤러 위로 토너가 이형(소위 '오프셋 현상')하지 않도록 하기 위해 정착 롤러에 공급되어야 한다.

토너에 요구되는 성능은 다양하고 충전 특성, 정착성, 내마모성, 반송성, 보존 안정성(토너 입자가 오랜 기간 후에도 상호 응집되어 덩어리를 형성하지 않는 경향) 등을 포함한다. 그러나, 통상적인 배합 방법으로 건식 혼합하여 수득한 토너는 이러한 모든 요청의 충족에 있어서 만족스럽지 못하다.

위의 각각의 요청에 부응하기 위해서, 토너에는 각종 상반되는 기능이 제공되어야 한다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서, '코어'라고 하는 코어 재료(코어 물질) 입자가 '셸'이라고 하는 셸 재료(셸 물질)로 캡슐화된 구조를 갖는 마이크로캡슐 토너가 제안되었다. 예를 들면, 정착성이 우수하지만 불량한 보존 안정성으로 인해 오프셋 현상을 일으키는 경향이 있는 결착 수지는 코어 재료로서 사용될 수 있고 보존 안정성이 우수하고 오프셋 부재 특성을 갖는 피복 수지는 셸 재료로서 사용함으로써 상반되는 요구를 충족시킬 수 있다.

이러한 기능 분리형 마이크로캡슐 토너에 관한 고안이 제안되었다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 제(평)9-292735호에는 현탁 중합법으로 제조된 마이크로캡슐 토너를 사용하는 필름 정착 가열형 화상 형성 장치가 기재되어 있다. 일본 공개특허공보 제(소)59-53856호 및 제(소)59-61842호에는 유사한 방법으로 제조된 예가 기재되어 있다.

또한, 일본 특허공보 제(소)56-13945호에는 분무 건조법을 기본으로 하는 제조방법이 제안되어 있고, 일본 특허공보 제(평)8-16793호에는 수적상 분리법(water-drop phase separation method)을 기본으로 하는 제조방법이 제안되어 있으며, 일본 공개특허공보 제(평)3-56970호에는 셸 층을 동일반응계 내 중합법으로 형성한 후, 고압 균질화기를 사용하여 마이크로입자를 수득하는 방법이 제안되어 있다.

위에서 언급한 방법들 이외에, 계면 중합법, 코아세레베이션법(coacervation method), 건식 캡슐법 등이 또한 소개되었다.

그러나, 이들 선행 기술은 분무 건조법을 제외하고는 물을 매질로서 사용함으로써 건조법을 다루기 힘들게 하였다. 따라서, 이들은 마이크로캡슐 토너를 공업적 규모로 생산하기에 부적합하다.

또한, 분무 건조법은 목적하는 평균 입자 직경, 통상적으로 10 μ m 이하의 균일한 입자를 수득하기가 곤란하다.

발명의 설명

본 발명의 목적은 저온 가열 정착 방식 또는 고속 복사가 가능한 압력 정착 방식 뿐만 아니라 가열 롤러 정착 방식에 적합하게 사용될 수 있고 선행 기술의 마이크로캡슐의 문제를 해결하고 보존 안정성 및 오프셋 현상을 방지하는 데 우수한 마이크로캡슐 토너를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 위에서 기재한 문제들이 2종의 올레핀 공중합체[이들 각각은 사이클릭 구조를 갖지만 유리전이온도 및 수평균 분자량이 상이하고 하나는 마이크로캡슐 토너 입자의 코어용 결착 수지로서 사용되고 다른 하나는 코어 피복용 셸 속의 수지(피복 수지)로서 사용된다]를 사용함으로써 해결될 수 있음을 밝혀내고 본 발명을 완성하였다.

보다 구체적으로, 본 발명은 코어와 셸로 이루어진 마이크로캡슐 토너 입자(여기서, 코어는 사이클릭 구조를 갖고 유리전이온도 범위가 -20 내지 60°C이고 수평균 분자량 범위가 100 내지 20,000인 올레핀 공중합체를 함유하는 결착 수지와 착색제를 포함하고, 셸은 코어 피복용 수지를 포함한다)를 포함하는 정전하 화상 현상용 토너를 제공한다.

본 발명은 또한 착색제와 결착 수지를 포함하는 코어와 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이는 유리전이온도 범위가 60 내지 180°C이고 수평균 분자량 범위가 1,000 내지 100,000이다)를 함유하는 코어 피복용 수지를 포함하는 셸로 이루어진 마이크로캡슐 토너 입자를 포함하는 정전하 화상 현상용 토너를 제공한다.

본 발명은 또한 코어와 셸로 이루어진 마이크로캡슐 토너 입자(여기서, 코어는 사이클릭 구조를 갖고 유리전이온도 범위가 -20 내지 60°C 미만이고 수평균 분자량 범위가 100 내지 $20,000$ 인 올레핀 공중합체를 함유하는 결착 수지와 착색제를 포함하고 셸은 사이클릭 구조를 갖고 유리전이온도 범위가 60 내지 180°C 이고 수평균 분자량이 $1,000$ 내지 $100,000$ 인 올레핀 공중합체를 함유하는 코어 피복용 수지를 포함한다)를 포함하는 정전하 화상 현상을 토너를 제공한다.

본 발명은 이제 보다 상세하게 설명할 것이다.

[A] 마이크로캡슐 토너 입자의 코어를 구성하는 재료

코어는 결착 수지와 착색제를 필수 성분으로서 포함한다. 이는 기능 부여제, 전하 조절제 및 기타 첨가제와 같은 첨가제를 임의로 함유한다.

(1) 결착 수지

다음에 언급하는 가열 정착 또는 압력 정착용 결착 수지 또는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체는 착색제와 함께 마이크로캡슐 토너의 코어를 구성하는 결착 수지로서 사용된다. 이들 수지는 다음에 언급하는 셸을 구성하는 피복 수지에 비해 용점 또는 연화점이 낮고 정착성이 우수하다.

가열 정착용 결착 수지의 예로는 폴리스티렌, 치환된 폴리스티렌 등과 같은 스티렌 중합체; 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등과 같은 스티렌 공중합체; 폴리(메트)아크릴산 수지, 폴리(메트)아크릴산 에스테르 수지 등과 같은 아크릴산 수지; 폴리에스테르 수지 및 에폭시 수지가 있다. 이들 수지는 단독으로 사용되거나 둘 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

압력 정착용 결착 수지의 예로는 카르나우바 왁스(carnauba wax), 칸데릴라 왁스(candelilla wax), 라놀린, 밀랍, 모탄 왁스, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스 등과 같은 식물성, 동물성, 광물성 및 석유 왁스; 예를 들면, 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 라우로산 등과의 다가 알콜 에스테르와 같은 고급 지방산 유도체 및 고급 지방산의 금속 염(예: 칼슘 스테아레이트, 마غن 스테아레이트, 납 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트 등); 폴리메틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 등과 같은 폴리올레핀 왁스; 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 이오노머 수지 등과 같은 올레핀성 단독중합체 및 공중합체; 저분자량 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등과 같은 스티렌 수지; 에폭시 수지 및 폴리에스테르 수지가 있다. 이들 수지는 단독으로 사용되거나 둘 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

저온 정착방식을 사용하여 고속 복사하여 선명한 고급 화상을 획득하기 위해서는 압력 가열 정착(열압착) 방식에 부응할 수 있는 신뢰성 있는 정착성이 요구된다. 따라서, 정착 방법에 적합한 결착 수지의 유형 및 조성이 선택되어야 한다.

오프셋 현상이 발생하지 않는 비오프셋 온도 범위를 넓힘으로써 우수한 오프셋 부재 특성을 제공하기 위해서, 다음에 기재하는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이하, 사이클릭 올레핀 공중합체라고 하고, 또한 COC로 약칭한다)를 위에서 언급한 가열 정착 및 압력 정착용 결착 수지를 대신하는 코어 재료의 결착 수지로서 사용하는 것이 바람직하다.

셸의 정착성보다 향상된 정착성을 갖는 코어로서 사용되는 사이클릭 올레핀 공중합체를 제공하기 위해서, 유리전이온도(T_g) 범위가 -20 내지 60°C 미만이고 수평균 분자량(M_n) 범위가 100 내지 $20,000$ 인 올레핀 공중합체가 필요하다. T_g 가 -20°C 미만인 경우, 점탄성이 높아져서 인쇄된 화상이 정착질로 될 수 있는 한편, T_g 가 60°C 이상인 경우, 지나친 강성으로 인해 불충분한 정착 특성을 제공한다. 또한, M_n 이 100 미만인 경우, 충분한 정착성을 제공하지 못하는 한편, M_n 이 $20,000$ 을 초과하는 경우, 수지가 용매에 거의 용해되지 않아 실제 사용하기에 부적합하게 된다.

본 명세서에서 유리전이온도(T_g)는 시차 주사 열량 측정법(DSC)으로 측정된 전이열을 나타내는 변위의 중간점에 해당하는 온도를 의미한다. 수평균 분자량(M_n)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되고 표준 폴리에틸렌 또는 폴리스티렌으로 환산된 값이다. 보다 구체적으로, 수평균 분자량은 다음 조건하에 측정하여 수득한 값이다.

[조건]

사용된 칼럼: JORDI-SAEULE 500 \times 10' LINEAR

이동상: 1,2-디클로로벤젠(135°C), 유량: 0.5ml/min

검출기: 시차 굴절계

사이클릭 올레핀 공중합체(COC)를 이제 상세히 기재할 것이다.

사이클릭 올레핀 공중합체(COC)는 탄소수 2 내지 12; 바람직하게는 2 내지 6의 저급 알켄, 예를 들면, α -올레핀(보다 광범위하게는 비사이클릭 올레핀), 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등, 및 하나 이상의 이중 결합하는 탄소수 3 내지 17, 바람직하게는 5 내지 12의 사이클릭 및/또는 폴리사이클릭 화합물(사이클릭(사이클로)올레핀), 예를 들면, 노르보르넨, 테트라사이클로데센, 디사이클로펜타디엔, 사이클로헥센 등, 바람직하게는 노르보르넨 또는 테트라사이클로데센의 공중합체이다. 이러한 공중합체는 무색 투명하고 광투과율이 높다.

COC는 메탈로센 촉매 시스템, 지글러 촉매 시스템, 복분해 중합(metathesis polymerization)용 촉매, 즉

미중 결합 개방 및 개환 중합 반응용 촉매를 사용하는 중합법으로 제조된다.

위의 구조를 갖는 올레핀 공중합체의 합성 예는 일본 공개특허공보 제(평)5-339327호, 일본 공개특허공보 제(평)5-9223호, 일본 공개특허공보 제(평)6-271628호, 유럽 공개특허공보 제203799호, 유럽 공개특허공보 제407870호, 유럽 공개특허공보 제283164호, 유럽 공개특허공보 제156464호 및 일본 공개특허공보 제(평)7-253315호에 기재되어 있다.

위의 문헌들에 따라서, 사이클릭 올레핀 공중합체는 알루미늄 산 또는 다른 조촉매 및, 예를 들면, 지르코늄 또는 하프늄을 포함하는 1종 이상의 메탈로센 촉매의 존재하에 -78 내지 150°C, 바람직하게는 20 내지 80°C의 온도에서 0.01 내지 64bar의 압력하에 1종 이상의 위의 단량체와 임의로 1종의 위의 비단량체를 함께 공중합시켜 제조할 수 있다. 유럽 공개특허공보 제317262호에는 다른 유용한 중합체들이 기재되어 있다. 스티렌 및 디사이클로펜타디엔의 수소화된 중합체 또는 공중합체가 또한 사용될 수 있다.

불활성 탄화수소(예: 지방족 또는 방향족 탄화수소) 속에 용해되는 경우, 메탈로센 촉매는 활성화된다. 예를 들면, 메탈로센 촉매를 톨루엔에 용해시켜 예비활성화함으로써 반응이 용매 속에서 수행된다.

사이클릭 올레핀 공중합체의 중요한 특성은 연화점, 용점, 점도, 유전성, 비오프셋 온도 범위 및 투명도에 있다. 이들은 단량체/공단량체 비, 즉 공중합체 속의 단량체 단위의 비, 분자량, 분자량 분포, 하이브리드 중합체, 혼합 및 첨가제를 효과적으로 선택함으로써 조절할 수 있다.

반응용으로 충전된 비사이클릭 올레핀과 사이클릭 올레핀의 몰 비는 표적 사이클릭 올레핀 공중합체에 따라서 넓은 범위 내에서 변할 수 있고, 바람직하게는 50:1 내지 1:50, 특히 바람직하게는 20:1 내지 1:20으로 조정된다.

예를 들면, 두 가지 성분, 즉 비사이클릭 올레핀으로서의 에틸렌과 사이클릭 올레핀으로서의 노르보르넨이 사이클릭 올레핀 공중합체를 생성시키기 위한 반응에 사용되는 경우, 반응 생성물의 유리전이온도(T_g)는 사용되는 이들 성분의 비에 크게 영향을 받는다. 노르보르넨 함량이 증가하는 경우, T_g 또한 증가하는 경향이 있다. 예를 들면, 노르보르넨 함량이 15mol% 이하(에틸렌 함량은 85mol% 이상)인 조성물은 T_g 가 -20 내지 60°C인 공중합체를 제공할 수 있다. 한편, 노르보르넨 함량이 15mol% 이상인 조성물은 T_g 가 60 내지 180°C인 공중합체를 제공할 수 있다. 수평균 분자량과 같은 물리적 특성은 문헌에 공지된 방법에 따라서 조정된다.

본 발명에 사용되는, 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체의 조성은 다음과 같다.

코어용 결착 수지는 바람직하게는 중량비 95:5 내지 5:95의 개질되지 않은 사이클릭 올레핀 중합체와 산 개질된 사이클릭 올레핀 중합체로 구성된다.

개질되지 않은 사이클릭 올레핀 중합체의 수평균 분자량(M_n ; GPC에 의해 표준 폴리에틸렌 기준 값으로서 측정, 이하 동일하게 적용됨)은 100 내지 20,000, 바람직하게는 1,000 내지 10,000이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 200 내지 40,000, 바람직하게는 6,000 내지 30,000이며, 유리전이온도(T_g)는 -20 내지 60°C 미만, 바람직하게는 40 내지 59°C이다.

한편, 산 개질된 사이클릭 올레핀 중합체의 수평균 분자량(M_n)은 100 내지 20,000, 바람직하게는 1,000 내지 10,000이고, 중량 평균 분자량(M_w)은 300 내지 80,000, 바람직하게는 3,000 내지 40,000이며, 유리전이온도(T_g)는 -20 내지 60°C 미만, 바람직하게는 40 내지 59°C이다.

요구되는 정착성을 확보하고 실용 비오프셋 온도 범위를 넓히기 위해서, 위의 사이클릭 올레핀 공중합체는 바람직하게는 점도가 낮은 저분자량 중합체 또는 중합체 분획(A)과 점도가 높은 고분자량 중합체 또는 중합체 분획(B)을 포함하며, 이들의 물리적 특성은 다음에 기재한다.

보다 구체적으로, 본 발명의 올레핀 공중합체는 중합체(A)와 중합체(B)와의 혼합물일 수 있거나, 수평균 분자량이 7,500 미만인 중합체 분획과 수평균 분자량이 7,500 이상인 중합체 분획을 사용하는 경우, 분자량 분포가 단일 피크를 가질 수 있거나, 하나 이상의 피크에 상응하는 중합체 분획의 수평균 분자량이 7,500 미만이고 다른 피크에 상응하는 중합체 분획의 수평균 분자량이 7,500 이상인 분자량 분포에서 2개 이상의 피크를 가질 수 있다.

위에서 언급한 올레핀 공중합체의 조성은 고온측과 저온측 둘 다에서 비오프셋 온도 범위를 넓히는 기능을 함으로써 고속 복사에서의 토너 정착성을 향상시킬 뿐만 아니라 저온 및 저압에서의 정착 특성도 향상시킨다.

중합체 또는 중합체 분획(A)(이하, '성분(A)'라고 한다)은 수평균 분자량(GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 표준 폴리에틸렌을 기준으로 측정, 이하 동일하게 적용됨)이 7,500 미만, 바람직하게는 1000 내지 7,500 미만, 보다 바람직하게는 2,000 내지 7,500 미만이고, 중량 평균 분자량이 15,000 미만, 바람직하게는 1,000 내지 15,000 미만, 보다 바람직하게는 4,000 내지 15,000 미만이며, 고유 점도(i.v.; 중합체 1.0g이 데칼린 100ml에 균질하게 용해되는 경우, 135°C에서의 고유 점도)가 0.25dl/g 미만이고, 유리전이온도(T_g)가 바람직하게는 70°C 미만이다.

중합체 또는 중합체 분획(B)(이하, '성분(B)'라고 한다)은 수평균 분자량이 7,500 이상, 바람직하게는 7,500 내지 50,000이고, 중량 평균 분자량이 15,000 이상, 바람직하게는 15,000 내지 500,000이며, 고유 점도(i.v.)가 0.25dl/g 이상이다.

또한, 성분(B)의 함량은 전체 결착 수지의 50중량% 미만, 바람직하게는 5 내지 35중량%이다.

성분(B)은 토너 입자에 구성 점도를 제공하여 오프셋 방지 효과 및 종이, 필름 또는 복사될 다른 기재에 대한 정착성을 향상시킨다. 그러나, 성분(B)의 함량이 50중량% 이상인 경우, 균질한 혼련 특성은 매우 불량하게 되어 토너 성능을 손상시킨다. 즉, 정착 강도가 높고 열 반응 특성이 우수한 고 품질 화상 또

는 선명한 화상을 형성하기 곤란하게 되거나 기계적 분쇄 특성이 낮아져 요구되는 입자 직경을 갖는 토너를 제조하기가 어렵게 된다.

그런데, 본 명세서에서 사용되는 중합체 또는 중합체 분획은 사이클릭 올레핀 공중합체의 중합체 분획을 의미하고, 여기서, 올레핀 중합체는 수평균 분자량이 상이한 각종 성분들의 혼합물로 구성되며, 중합체 또는 중합체 분획은 혼합하기 전의 중합체 성분을 각각을 의미하지만, 중합체 또는 중합체 분획은 최종 합성 생성물을 GPC 또는 다른 적합한 수단에 의해 분리하여 수득한 중합체 분획을 의미한다. 중합체 분획이 단분산성 또는 단분산성에 가까운 경우, 수평균 분자량(M_n) 7,500은 중량 평균 분자량(M_w) 15,000에 대략적으로 상응한다.

올레핀 공중합체의 저점도 성분(A)이 저온측에서의 비오프셋 온도 범위를 넓히는 데 기여하는 한편, 고점도 성분(B)은 고온측에서의 비오프셋 온도 범위를 넓히는 데 기여한다. 따라서, 고온측에서 비오프셋 온도 범위를 보다 효과적으로 넓히기 위해서, M_n 이 20,000 이상인 고점도 성분(B)이 요구된다.

성분(A)과 성분(B)의 함량은, 100중량%로서 정의된 결착 수지의 총량을 기준으로 하여, 각각 0.5중량부 이상, 바람직하게는 5 내지 100중량부이어야 한다. 성분들 둘 모두 각각 0.5중량부 미만인 경우, 실제 사용하는 데 적합한 광범위한 비오프셋 온도 범위를 제공하지 못한다.

사이클릭 구조를 갖는 고점도(고분자량) 및 저점도(저분자량) 올레핀 공중합체는 수평균 분자량(M_n), 중량 평균 분자량(M_w) 및 고유 점도($i.v.$)가 위에서 언급한 바와 같고, 따라서 분자량 분포의 분산도(M_w/M_n)가 1 내지 2.5로 낮으며 단분산성이거나 단분산성에 가깝다. 이는 열 반응 및 정착 강도가 우수한 토너를 제공함으로써 저온 및 저압에서의 토너의 정착을 가능하게 한다. 이는 또한 토너의 보존 안정성, 스펙트럼 특성(spent toner property), 충전 분포의 균일성 및 일정한 충전/방전 효율에 의한 전기 안정성에 기여한다. 저점도 중합체 또는 중합체 분획이 단분산성이거나 실질적으로 단분산성인 것이 바람직한데, 왜냐하면 토너는 이후에 순간 용융 및 용고 거동을 나타내는 것과 같은 소위 열 반응 특성이 우수하기 때문이다.

올레핀 공중합체는 또한 무색 투명하고 광 투과성이 높다. 따라서, 올레핀 중합체를 컬러 토너에 적합하게 첨가할 수 있다. 예를 들면, 아조 안료 퍼머넌트 루빈 에프6비(Permanent Rubin F6B) [제조원: 클라리안트 캠페니(Clariant Co.)]를 가한 후, 적합하게 혼련하고 프레스기(press machine)로 시트화하는 경우에 우수한 투명도가 수득되는 것으로 확인되었다. 또한, DSC 방법(시차 주사 열량 측정법)으로 측정해 보면, 올레핀 공중합체의 용해열이 매우 낮은 것으로 입증된다. 따라서, 토너 정착을 위한 에너지 소모량의 상당한 감소를 예상할 수 있다.

또한, 올레핀 공중합체에 카복실 그룹을 도입시킴으로써 다른 수지와와의 상용성을 향상시킬 수 있고 안료의 토너 속에서의 분산성을 향상시킬 수 있다. 카복실 그룹의 도입은 종이, 필름 또는 다른 복사 매질에 대한 토너의 접착성과 정착성을 향상시킬 수 있다.

카복실 그룹을 도입시키기 위해서, 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체를 먼저 제조한 후, 카복실 그룹을 도입시키는 2단계 반응 방법을 사용하는 것이 유리하다.

카복실 그룹을 도입시키기 위한 두 가지 이상의 방법이 제공될 수 있다.

한 가지 방법은 공중합체의 말단에 존재하는 메틸 또는 다른 알킬 그룹을 용융 공기 산화법으로 산화시키고 카복실 그룹으로 전환시키는 방법이다. 그러나, 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 올레핀 중합체의 경우, 단지 몇개의 분지만 갖고 있기 때문에 당해 방법으로는 다수의 카복실 그룹을 도입시키기가 곤란하다.

또 다른 방법은 3급-부탄올 퍼옥사이드 또는 다른 퍼옥사이드를 개시제로서 사용하여 말레산 무수물, 아크릴산 또는 메타크릴산을 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체로 그래프트 중합시켜 올레핀 중합체에 대한 중량비면에서 그래프트 비 1 내지 5중량%, 바람직하게는 3 내지 5중량%를 수득하는 방법이다.

1중량% 미만의 그래프트 비는 상용성 등을 향상시키는 데 불충분할 것이다. 한편, 5중량%를 초과하는 그래프트 비는 올레핀 중합체 내에서 분자간 가교결합을 일으켜 분자량을 증가시킬 것이다. 이는 혼련 및 분쇄 특성이 실제 사용에 부적합하도록 한다. 또한, 심각한 황변 및 투명도 손실이 발생한다. 따라서, 이러한 중합체는 무색 투명할 필요가 있는 컬러 토너에 부적합하다.

동일한 방식으로, 다른 수지와와의 상용성 및 안료의 토너 속에서의 분산성은 하이드록실 그룹 또는 아미노 그룹을 공지된 방법으로 도입시킴으로써 향상시킬 수 있다.

또한, 가교결합된 구조를 올레핀 중합체에 도입시켜 토너 정착성을 향상시킬 수 있다.

가교결합된 구조를 도입시키는 한 가지 방법은 위에서 기재한 올레핀 중합체 합성시 비사이클릭 올레핀 및 사이클릭 올레핀을 사이클로펜타디엔, 사이클로헥사디엔, 노르보르나디엔, 테트라사이클로도데카디엔, 부타디엔 또는 다른 디엔 단량체를 삼원공중합시키는 방법이다.

당해 방법의 결과, 올레핀 중합체는 가교결합체 없이도 합성을 나타내는 말단을 갖는다. 산화 또는 에폭 시화와 같은 공지된 화학 반응 또는 가교제의 첨가로 가교결합된 구조를 형성시킴으로써 올레핀 중합체를 가교화한다.

또 다른 방법은 아연, 구리 또는 칼슘과 같은 금속을 카복실 그룹이 도입된 사이클릭 구조의 올레핀 중합체에 가한 후, 소크류를 사용해서 혼합물을 혼합 용융시켜 미립자로서의 금속을 올레핀 중합체 속에 분산시킴으로써 가교결합된 구조를 갖는 이오노머를 형성시키는 방법이다. 이러한 이오노머에 대한 기술 자체에 있어서, 예를 들면, 미국 특허 제4693941호에는 인성을 수득하기 위한 시도로 부분 중화 또는 완전 중화시에 2가 금속 염 형태를 취할 수 있는 카복실 그룹을 함유하는 에틸렌의 삼원공중합체가 기재되어 있다.

일본 공개특허공보 제(평)6-500348호에는 약 20 내지 80%의 카복실산 그룹이 아연, 코발트, 니켈, 알루미늄 또는 구리(II)로 중화된, 동일한 목적을 위해 제조된 불포화 카복실산의 이오노머를 함유하는 폴리메스테르 수지 성형품이 보고되어 있다.

카복실 그룹이 도입된 사이클릭 구조를 갖는 산 개질된 올레핀 중합체를 5 내지 95중량% 가한 사이클릭 올레핀 중합체를 코어 재료로서 사용할 수 있다. 이는 정착성 및 바이오셋 온도 범위를 확보하는 효과적 인 수단일 것이다.

(2) 착색제

통상적인 단색 또는 컬러 복사기 토너에 사용되는 카본 블랙, 디아조 옐로우, 포탈로시아닌 블루, 퀴나크리론, 카르민 6B, 모노아조 레드, 페릴렌 또는 기타 착색제를 코어 재료 속의 착색제로서 혼입시킬 수 있다.

(3) 기능부여제

각종 유형의 왁스를 바이오셋 온도 범위를 넓히고 바이오셋 특성을 향상시키기 위한 기능 부여제로서 사용할 수 있다. 아마이드 왁스, 카르나우바 왁스, 고급 지방산 및 미의 에스테르, 고급 지방산 금속 비누, 부분 비누화된 고급 지방산 에스테르 및 고급 지방산 알콜과 같은 극성 왁스, 및 폴리올레핀 왁스 및 파라핀 왁스와 같은 비극성 왁스로부터 선택된 1종 이상의 왁스를 기능 부여제로서 사용할 수 있다.

각종 왁스를 중에서 지방산 아마이드 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스 및 산 개질된 폴리프로필렌 왁스가 바이오셋 온도 범위를 넓히는 측면에서 바람직하다.

위에서 기재한 토너의 바이오셋 온도 범위를 넓히고 토너 성능을 향상시키기 위해서, 왁스는 다음에 기재하는 방식으로 사용하는 것이 바람직하다.

즉, 80 내지 140℃ 범위 내에서 용점(시차 주사 열량(DSC) 측정에서 피크 온도)이 상이한 2종 이상의 왁스를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 용점이 80℃ 미만인 경우, 저용점 물질로 인해 블로킹이 발생하는 경향이 있다. 한편, 결합 수지의 연화점을 초과하는 혼련 온도에서 완전히 용융되는 기능 부여제가 요구되기 때문에, 왁스의 상한은 결합 수지의 주요 성분인 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체의 연화점(대략 135 내지 140℃)에 의해 제한되며, 바람직하게는 140℃이다.

보다 구체적으로, 다음에 제공된 지방산 아마이드 왁스 및 탄화수소 왁스로부터 선택된 2종 이상의 왁스가 사용된다.

(i) 극성 그룹을 갖는 왁스

극성 그룹을 갖는 왁스로는 각종 지방산 아마이드 왁스, 예를 들면, 아라킨산 모노아마이드(용점: 110℃), 베헨산 모노아마이드(용점: 115℃), N,N'-디올레일 세박산 아마이드(용점: 115℃), N,N'-디올레일 아디프산 아마이드(용점: 119℃) 및 N,N'-디스테아릴 이소프탈산 아마이드(용점: 129℃); 산화된 올레핀 왁스, 예를 들면, 산화된 폴리에틸렌 왁스(용점: 116℃); 산 개질된 폴리올레핀 왁스, 예를 들면, 산 개질된 폴리프로필렌 왁스(용점: 138℃); 및 카르나우바 왁스(용점: 대략 80℃)가 있다.

(ii) 비극성 왁스(극성 그룹을 갖지 않는 왁스)

비극성 왁스로는 탄화수소 왁스, 예를 들면, 폴리에틸렌 왁스(용점: 130℃), 폴리프로필렌 왁스(용점: 120 내지 150℃), 파라핀 왁스(용점: 대략 60 내지 80℃), 사졸 왁스(용고점: 대략 98℃) 및 마이크로크리스탈린 왁스(용점: 80 내지 100℃)인 올레핀 왁스가 있다.

미형 특성을 갖는 실리콘 오일이 본 발명의 효과에 악영향을 미치지 않는한 위에서 언급한 왁스와 함께 오프셋 현상 방지용 기능 부여제로서 사용될 수 있다.

(4) 전하 조절제

니그로신 염료, 지방산 개질된 니그로신 염료, 금속화된 니그로신 염료, 금속화된 지방산 개질된 니그로신 염료, 3,5-디-3급-부틸살리실산의 크로뮴 착체, 4급 암모늄 염, 트리페닐메탄 염료, 아조크로뮴 착체 및 기타 공지된 전하 조절제를 코어 재료 속에 혼입시킬 수 있다.

(5) 기타 첨가제

위에서 언급한 토너 성분들 이외에, 필요한 경우, 콜로이드성 실리카(발명법 실리카 포함), 산화알루미늄 또는 산화티탄과 같은 유동화제 및 지방산 금속 염(예: 바륨 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트 또는 바륨라우레이트)을 포함하는 윤활제를 이들이 본 발명의 효과에 악영향을 미치지 않는한 코어 재료에 혼입시킬 수 있다.

(6) 성분들의 혼입량

본 발명의 코어 재료에 혼입되는 성분들의 양은 정전하 화상 현상식 복사기 및 프린터용 토너의 경우와 유사하고 표 1에 제시한다.

[표 1]

토너의 일반적인 조성 (단위: 중량%)

| | 결착 수지 | 착색제 | 전하 조절제 | 기능 부여제 | 자성 분말 | 용매 |
|---------------|-----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 건식 2성분 토너 | 50 내지 100 | 0 내지 20 | 0 내지 10 | 0 내지 20 | - | - |
| 건식 비자성 1성분 토너 | 50 내지 100 | 0 내지 20 | 0 내지 10 | 0 내지 20 | - | - |
| 건식 자성 1성분 토너 | 0 내지 100 | 0 내지 20 | 0 내지 10 | 0 내지 20 | 0 내지 60 | - |
| 건식 중합 토너 | 50 내지 100 | 0 내지 20 | 0 내지 10 | 0 내지 20 | - | - |
| 액체 건조 토너 | 15 내지 50 | 0 내지 10 | 0 내지 5 | 0 내지 10 | - | 50 내지 70 |
| 액체 토너 | 15 내지 50 | 0 내지 10 | 0 내지 5 | 0 내지 10 | - | 50 내지 70 |

[B] 마이크로캡슐 토너 입자의 쉘 재료를 구성하는 재료

쉘 재료는 필수 성분으로서의 피복 수지와 기능 부여제, 전하 조절제 등과 같은 임의의 첨가제를 포함한다. 쉘에 사용되는 피복 수지 또한 정착성이 있어 코어에 사용되는 위에서 언급한 수지와 유사한 결착 수지로서 기능한다.

(1) 피복 수지

다음에 기재하는 정착용 수지 또는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체를 마이크로캡슐 토너 입자의 쉘을 구성하는 피복 수지로서 사용한다.

코어 재료의 결착 수지에 비해, 피복 수지는 용점 또는 연화점이 높아 보존 안정성이 보다 우수하다.

정착용 피복 수지의 예로는 스티렌, 치환된 스티렌 및 이의 유도체, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스테르, 말레산 무수물, 말레산 무수물 에스테르 및 이의 유도체, 말레산 무수물 아미드, 질소 함유 비닐 화합물(예: 비닐 피리딘, N-비닐 이마이드 등), 비닐 단량체(예: 비닐 아세탈, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트 등), 비닐리덴 단량체(예: 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드 등), 올레핀 단량체(예: 에틸렌, 프로필렌 등), 축합 중합체(예: 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 로진, 개질된 로진, 페놀 수지, 멜라민 수지, 폴리페닐렌 옥사이드 및 테르펜 수지), 지방 탄화수소 수지, 지방 사이클릭 탄화수소 수지 및 석유 수지가 있고, 이러한 수지는 단독으로 사용되거나 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

토너가 가열 롤러로 이행하는 오프셋 현상을 방지하고 보존 안정성을 추가로 향상시키기 위해서, 다음에 기재하는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체를 쉘 재료의 피복 수지로서 사용하는 것이 바람직하다.

사이클릭 구조를 갖는 개질되지 않은 올레핀이 쉘 재료의 피복 수지로서 바람직하다. 토너의 보존 안정성은 사용되는 중합체의 유리전이온도(T_g)가 60°C 이상인 한 적절하게 확보되므로, 전량을 T_g 가 60°C 이상인 사이클릭 구조를 갖는 산 개질된 올레핀 중합체로 대체할 수 있다.

이러한 사이클릭 구조를 갖는 개질되지 않은 올레핀 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 2,000 내지 50,000이고, 중량 평균 분자량(M_w)이 2,000 내지 200,000, 바람직하게는 4,000 내지 100,000이며, 유리전이온도(T_g)가 60 내지 180°C, 바람직하게는 60 내지 80°C이다.

한편, 위에서 언급한 산 개질된 올레핀 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 2,000 내지 50,000이고, 중량 평균 분자량(M_w)이 3,000 내지 300,000, 바람직하게는 6,000 내지 200,000이며, 유리전이온도(T_g)가 60 내지 180°C, 바람직하게는 60 내지 80°C이다.

위에서 기재한 올레핀 중합체의 유리전이온도가 60°C 미만인 경우, 토너 입자의 보존 안정성에 있어서 많은 문제가 발생하고, 유리전이온도가 180°C를 초과하는 경우, 용점이 상승하고 정착성이 불량하게 되는 경향이 있다. 또한, 위에서 기재한 올레핀 중합체의 수평균 분자량이 1,000 미만인 경우, 적절한 정착 강도가 수득될 수 없는 한편, 수평균 분자량이 100,000을 초과하는 경우, 요구되는 용매 속에서의 용해도를 확보하기 곤란해진다.

개질된 물질, 가교결합된 물질, 및 사이클릭 구조를 갖는 위에서 기재한 올레핀 중합체의 유리전이온도 및 수평균 분자량을 제외한 각종 특성은 코어 재료에 사용된 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체에 대해 위에서 기재한 것과 동일하며 이의 기재를 생략한다.

(2) 기능 부여제

비오프셋 온도 범위를 넓히고 토너 입자 표면의 비오프셋 특성을 추가로 향상시키기 위해서, 위에서 기재한 코어 재료에 사용한 것과 동일한 기능 부여제(왁스, 실리콘 오일)를 또한 쉘 재료에 혼입시킬 수

있다. 위에서 기재한 바람직한 용도 형태 등은 또한 웰 재료에 혼입될 기능 부여제에 적용될 수 있다.

(3) 전하 조절제

위에서 기재한 코어 재료에 사용된 동일한 전하 조절제를 웰 재료에 혼입시킬 수 있다.

(4) 외첨제(外添劑)

토너 입자의 웰 재료의 표면을, 필요한 경우, 외첨제로 피복시킬 수 있다.

외첨제의 예로는 콜로이드성 실리카(발연법 실리카 포함), 산화알루미늄, 산화티탄 등과 같은 유동화제 및 지방산 금속 염(예: 바륨 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트, 바륨 라우레이트 등)을 포함하는 윤활제가 있고, 이러한 외첨제는 단독으로 또는 2종 이상 혼입되어 사용될 수 있다. 이들 첨가제는 소수성화되는 것이 바람직하다.

외첨제의 사용량은 토너 입자 100중량부당 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.05 내지 5중량부이다.

웰 재료가 외첨제로 피복되는 경우, 외첨제를 함유하는 용액을 입자의 표면에 도포하거나 외첨제를 다른 방법으로 입자의 표면에 정착시킨다.

(5) 성분의 혼입량

착색제를 제외하고 위에서 언급한 성분들의 웰 재료에 혼입시키는 양은 위의 표 1에서 기재한 바와 같다.

[C] 마이크로캡슐 토너 입자

마이크로캡슐 토너 입자는 코어 재료가 웰 재료로 피복된 캡슐형 또는 소위 코어-웰 구조를 갖는다.

전체 입자의 평균 입자 크기(직경)는 3 내지 10 μm 이고 외부 셀의 두께 $\{[(\text{캡슐의 외부 직경})-(\text{코어 재료의 직경})]\times 1/2\}$ 는 바람직하게는 0.1 내지 0.5 μm 이다.

본 발명에 따라서, 코어 재료와 웰 재료용으로 다음 세 가지 양태의 수지 조합물이 있다.

(a) 코어 재료: 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체

$(-20^{\circ}\text{C} \leq T_g < 60^{\circ}\text{C}, 100 \leq M_n \leq 20,000)$

웰 재료: 정착용 피복 수지

(b) 코어 재료: 가열 정착용 결착 수지 및 압력 정착용 결착 수지

웰 재료: 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체

$(60^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 180^{\circ}\text{C}, 1,000 \leq M_n \leq 100,000)$

(c) 코어 재료: 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체

$(-20^{\circ}\text{C} \leq T_g < 60^{\circ}\text{C}, 100 \leq M_n \leq 20,000)$

웰 재료: 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체

$(60^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 180^{\circ}\text{C}, 1,000 \leq M_n \leq 100,000)$

사이클릭 구조를 갖는 올레핀을 적어도 웰 재료 또는 코어 재료에 위에서 기재한 정착 수지 [A](1) 및 [B](1)의 예로서 제시된 각종 결정성 수지 및 비결정성 수지(이들은 올레핀 중합체와 비교적 상용성이 다)와 함께 혼입시킴으로써 토너 성능면에서 중요한 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체의 투명도, 저온 정착성, 내기계충격성 및 기타 특성을 나타낼 수 있다.

사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체가 웰 재료와 코어 재료 둘 다에 사용되는 양태(c)의 경우, 위에서 언급한 특성이 토너 성능으로서 충분히 발휘된다.

가장 바람직한 형태의 토너 입자는 사이클릭 구조를 갖는 다음과 같은 올레핀 중합체, 즉 유리전이온도(T_g)가 40 내지 59 $^{\circ}\text{C}$ 이고 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 10,000이며, 다분산도(중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n))가 10 이하이고 에틸렌 대 노르보르넨의 공중합 몰 비가 85/15 내지 95/5인 에틸렌-노르보르넨 공중합체가 코어 재료의 결착 수지로서 사용되고 사이클릭 구조를 갖는 다음과 같은 올레핀 중합체, 즉 메틸 에틸 케톤(MEK)에 가용성이고 유리전이온도(T_g)가 60 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 이며 수평균 분자량(M_n)이 2,000 내지 50,000이고, 다분산도(M_w/M_n)가 4 내지 10이며 에틸렌 대 노르보르넨의 공중합 몰 비가 75/25 내지 85/15인 에틸렌-노르보르넨 공중합체가 웰 재료의 피복 수지로서 사용되는 것이다.

마이크로캡슐 토너 입자는 재침전법으로 제조하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 이는 결착 수지와 이에 용해된 착색제를 갖는 우수한 용매 용액을 웰 재료의 피복 수지의 불량한 용매 용액에 적하하여 웰 재료가 코어 재료 주위에 침전하도록 하는 용매 재침전법이다.

마이크로캡슐 토너 입자는 또한, 예를 들면, 일본 특허공보 제(평)8-16793호 및 일본 특허공보 제2631019

후에 기재되어 있는 상 분리법에 따라서 제조할 수 있다.

(1) 재침전법(용매 재침전법)에 의한 제조방법

코어 재료를 구성하는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체 16 내지 20중량% 및 기능 부여제 1 내지 2중량%를 용매(톨루엔과 사이클로헥산 등의 혼합 용매) 76 내지 80중량%에 25 내지 30℃에서 가하고 혼합한 후, 착색제 1 내지 2중량%를 비드 밀 등을 사용하여 분산시켜 용액(용액 A)을 제조한다.

한편, 용액(용액 B)은 웰 재료를 구성하는 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체 1.8 내지 2.2중량%와 전하 조절제 0.015 내지 0.025중량%를 MEK 또는 기타 용매 98중량%에 용해시켜 제조한다.

다음 단계에서, 용액 A를 고속으로 교반하면서 직경이 20 내지 30 μ m인 다수의 오리피스를 갖는 노즐로부터 용액 B에 적하하여 침전물을 수득한 후, 2 μ m, 0.5 μ m 및 0.2 μ m의 다단계 필터를 통과시켜 용매로부터 분리시킨다. 최종 단계에서, 고온 진공 건조기를 사용하여 잔류 용매를 제거함으로써 입자를 형성시킨다.

이렇게 수득한 마이크로캡슐 토너 입자는 형태가 실질적으로 구형이고 평균 직경이 4 내지 10 μ m이며 입자 크기 분포가 2 내지 12 μ m(3 σ 에 상응, 여기서 σ 는 표준 편차)이고 웰 재료의 두께(용매 분리법에 의한 중량 측정치 기준)는 0.2 내지 0.5 μ m이다.

그 다음, 현상제로 되도록 하기 위해서 소수성 실리카를 외부로부터 첨가한다.

(2) 상 분리법에 의한 제조방법

사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체, 사이클릭 구조를 갖는 산 개질된 올레핀 중합체, 왁스, 착색제 및 전하 조절제를 용융 혼련시킨다. 고속 교반하면서 친수성 실리카를 보호 콜로이드로서 열수 속에 미분산시킨 후, 대량의 물로 급속하게 냉각시켜 고화시킨다. 이어서, 실리카를 염기성 수용액에 용해시켜 제거하고, 물/메탄올로 세정한 후, 여과시켜 코어 재료 입자를 수득한다.

별개로, 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체, 왁스 및 전하 조절제를 케톤 용매, 바람직하게는 MEK에 용해시키고, 소정량의 위에서 언급한 코어 재료 입자를 호모믹서로 분산시키고, 소정량의 아세트산을 가한 후, 심냉(深冷)하에 물을 소정 비로 적하하여 코어 재료 입자 표면에 웰 재료를 재침전시킨다.

그 다음, 물과 메탄올의 혼합 용액으로 세정하고, 여과한 후, 건조시켜 마이크로캡슐 토너 입자를 수득한다.

이어서, 현상제로 되도록 하기 위해서 소수성 실리카를 외부로부터 첨가한다.

위에서 기재한 두 가지 제조방법을 비교해 보면, 재침전법이 저렴한 일반용 용매가 사용되고 용매와 물의 잠열 차이로 인해 보다 신속하게 건조되며 토너 입자들 상호 응집이 심하지 않다는 점에서 공업적 상용화로 보다 적합하다고 말할 수 있다.

실시예

본 발명이 실시예와 비교 실시예를 통해 보다 상세히 기재되었지만, 이들 실시예 및 비교 실시예는 본 발명의 유효 범위를 제한하지 않는다.

건식 1성분 토너 및 건식 2성분 토너를 다음에 기재하는 바와 같이 제조한다.

실시예 1 내지 4는 재침전법으로 마이크로캡슐 토너를 제조하는 실시예이고 실시예 5는 상 분리법으로 마이크로캡슐 토너를 제조하는 실시예이다.

실시예 1

용액 A(코어 재료)의 제조

유리전이온도(T_g)가 49℃이고 수평균 분자량(M_n)이 2,000인 티코나 게엠베하(Ticona GmbH)가 시판하는 '토파스(Topas) T-936' 17중량%를 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체로서 사용하고, 유리전이온도(T_g)가 58℃이고 수평균 분자량(M_n)이 3,700인 티코나 게엠베하가 시판하는 '토파스 AG-07' 1중량%를 사이클릭 구조를 갖는 산 개질된 올레핀 중합체로서 사용하며, 니폰 세이카(Nippon Seika)가 시판하는 'BNT22H' 0.5중량% 및 클라리안트(Clarient)가 시판하는 '세리더스트(Ceridust) 3715' (상품명) 0.5중량%를 기능 부여제로서 사용하고, 이들 성분들을 톨루엔과 사이클로헥산의 혼합 용매(중량비 50:50) 80중량%에 30℃의 온도에서 200rpm의 속도로 교반하면서 서서히 가하여 용해시킨다.

그 다음, 비드[아시자와(Ashizawa)가 시판하는 스테인레스 강 분말, 입자 직경: 500 μ m]를 위의 용액에 가하고, 흑색 착색제[미쓰비시 케미칼(Mitsubishi chemical)이 시판하는 '카본 블랙 MA-7'] 1중량%를 500rpm의 속도로 교반하면서 서서히 가하고 분산시켜 용액 A를 수득한다.

용액 B(웰 재료)의 제조

유리전이온도(T_g)가 67℃이고 수평균 분자량(M_n)이 4,600인 티코나 게엠베하가 시판하는 '토파스 AG-09' 2중량%를 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체로서 사용하고, 이를 전하 조절제(클라리안트가 시판하는

카피 차지(Copy Charge) NX'(상품명)] 0.02중량%와 함께 메틸 에틸 케톤 약 98중량%에 용해시켜 용액 B를 수득한다.

과립화 공정

위에서 기재한 용액 A를 고속으로 교반하면서 직경이 30 μ m인 다수의 오리피스를 갖는 노즐로부터 용액 B로 적하하여 입자를 형성시킨다.

적하 속도에 있어서, 입자가 500 μ 용적의 케틀 속에서 제조되는 경우, 용액 100 μ 를 5 μ /min의 속도로 100개의 오리피스로부터 용액 B 200 μ 에 20분에 걸쳐 적하하여 서서히 가함으로써 침전물을 수득한다.

용액 B의 교반 속도는 2000rpm으로 설정하고, 용액 A의 적하가 완료된 후 10분 동안 계속해서 교반한다. 그 다음, 침전물을 2 μ m, 0.5 μ m 및 0.2 μ m의 단단계 필터로 통과시켜 용매로부터 분리시킨 후, 고온 진공 건조기로 잔류 용매를 제거하여 마이크로캡슐 토너 입자를 수득한다.

수득한 토너 입자의 평균 직경은 약 6 μ m이고 모든 입자는 입자 크기 분류 2 내지 12 μ m 내에 분포한다. 조 입자 및 매우 미세한 입자의 크기 분리가 요구되지 않기 때문에 당해 방법은 생산성 면에서 우수한 것으로 밝혀졌다.

주사 현미경으로 관찰해보면 입자의 형태는 실질적으로 구형인 것으로 확인되고 쉘 재료의 두께는 용매 분리법에 의해 다음에 기재하는 중량 측정법에 따라 0.2 내지 0.5 μ m인 것으로 계산된다.

토너의 수율에 있어서, 건조 후 수율은 용액 A 100 μ (대략 85.6kg, 이 중 코어 재료 중합체가 17.1kg을 차지한다) 및 용액 B 200 μ (대략 162kg, 이 중 쉘 재료 중합체가 6.5kg을 차지한다)(총 고형물 23.6kg)에 대해 21.7kg(수율 92%)이다.

통상적인 기계적 분쇄법 및 고속 공기 유동을 사용하는 공기 흐름 기류법을 통한 토너의 수율은 각각 대략 80% 및 대략 75%이며, 여기서 1 μ m 이하의 초미세립자가 형성된다. 따라서, 토너 수율은 위에서 기재한 방법에 의해 상당히 향상된 것으로 밝혀졌다.

토너 입자의 평균 입자 직경은 레이저 회절 산란식 입자 크기 분포 측정 장치[호리바 세이사쿠쇼(Horiba Seisakusho)가 시판하는 "LA-700"]로 측정한다. 입자 크기 분포도 동일한 장치로 측정되며, 입자 직경이 4 내지 10 μ m인 입자가 용적 기준으로 95%를 차지하고 갯수 기준으로 75%를 차지하는 것으로 밝혀졌다.

쉘 재료의 두께를 측정하기 위해, 토너 입자 10g을 칭량하고, 메틸 에틸 케톤 1 μ 에 넣은 후, 50 $^{\circ}$ C로 가열하고 20분 동안 교반함으로써 쉘 재료를 용해시킨 후, 고온 여과하여 용매를 제거하고, 잔여 중량을 측정하여 쉘 재료의 두께를 계산한다.

실시예 2

클라리안트가 시판하는 황색 착색제 '옐로우 H6'(상품명)를 착색제로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 마이크로캡슐 토너 입자를 수득한다.

실시예 3

클라리안트가 시판하는 마젠타 착색제 '핑크 E02'(상품명)를 착색제로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 마이크로캡슐 토너 입자를 수득한다.

실시예 4

클라리안트가 시판하는 시안 착색제 '블루 B026'(상품명)를 착색제로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 마이크로캡슐 토너 입자를 수득한다.

실시예 5

일본 특허공보 제8-16793호 및 일본 특허공보 제2631019호를 참고하여 상 분리법에 의해 다음에 기재한 바와 같이 마이크로캡슐 토너 입자를 제조한다.

코어 재료 입자의 제조

티코나가 시판하는 '토파스 T-936' 85중량%를 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체로서 사용하고, 티코나가 시판하는 '토파스 AG-07' 5중량%를 사이클릭 구조를 갖는 산 개질된 올레핀 중합체로서 사용하고, 베켄산 아마이드 왁스[니폰 세이카가 시판하는 'BNT22H'(상품명)] 2중량% 및 산화된 폴리메틸렌 왁스 및 산화되지 않은 폴리메틸렌 왁스의 혼합 분말[클라리안트가 시판하는 '세리더스트 3715'(상품명)] 2중량%를 기능 부여제로서 사용하며, 이들 성분들을 흑색 착색제[미쓰비시 케미칼이 시판하는 '카본 블랙 MA-7'] 5중량%와 전하 조절제[클라리안트가 시판하는 '카피 차지 NX'(상품명)] 1중량%와 함께 120 $^{\circ}$ C에서 15분 동안 혼련기[하크(Haake)가 시판하는 '레오믹스(Rheomix)']로 용융 혼련시키고, 수득한 혼합물을 가열기가 장착된 스테인레스 강 용기에 옮겨 130 $^{\circ}$ C에서 유지시킨다.

별도로, 물을 호모믹서[시판원: 도쿠스 기카(Tokushu Kika)]에 넣고 대략 95 $^{\circ}$ C로 가열하여 유지시킨다. 폴로이드성 실리카[바커 헤미(Wacker Chemie)가 시판하는 'HDK N-30'] 0.4중량%를 가하고 교반하여 적합

하게 분산시킨다.

호모믹서의 회전 속도를 8,500rpm으로 설정하고, 위에서 기재한 용융 혼합물 대략 15중량부(phr)를 열수로 이루어진 분산 매질에 가한 후, 대략 15분 동안 계속 교반하여 마이크로입자를 형성시킨다.

그 다음, 분산액을 미리 제조한 열수에 부어 넣어 마이크로입자를 급속하게 냉각 고화시킨다. 콜로이드성 실리카를 중화시키기 위한 양과 동일한 양의 수산화나트륨을 분산액에 가하고, 프로펠러 믹서로 24시간 동안 실온하에서 교반하여 콜로이드성 실리카를 용해시키고, 염기성 용액과 고형물을 원심성 필터로 분리시킨다.

그 다음, 슬러리를 물/메탄올 용액(50중량%/50중량%)으로 세정하고, 각 2회 여과한 후, 40℃로 설정된 열풍 건조기로 건조시켜 코어 재료 입자를 수득한다.

이들 입자의 용량 평균 입자 직경(호리바 세이사쿠쇼가 시판하는 'LA-700'으로 측정)은 대략 8 μ m이다.

젤 재료 용액의 제조

위에서 기재한 '토파스 AG-09' 95중량부를 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체로서 사용하고 베헨산 아미드 왁스(니폰 세이카가 시판하는 'BNT22H'(상품명)) 2중량부 및 산화된 폴리에틸렌 왁스와 산화되지 않은 폴리에틸렌 왁스의 혼합 분말(클리어안트가 시판하는 '세리더스트 3715'(상품명)) 2중량부를 기능 부연제로서 사용하고 전하 조절제(클리어안트가 시판하는 '카피 차지 NX'(상품명)) 1중량부 및 메틸 에틸 케톤 2400중량부를 사용하여 캡슐화용 젤 재료 용액을 제조한다.

용적 20ℓ의 재킷을 갖는 반응 탱크에 호모믹서를 장착하고, 위에서 기재한 용액 7.6kg을 반응 탱크에 공급하고, 교반하면서 -25℃로 냉각시킨 후, 아세트산 120g을 공급하고, 5분 동안 교반한다.

위에서 기재한 코어 재료 입자 2.0kg을 반응 탱크에 공급하고, 호모믹서로 적합하게 분산시킨 후, 0 내지 5℃의 냉수를 10g/min의 적하 속도로 적하한다. 적하 속도를 최종 단계에는 100g/min으로 되도록 점차적으로 증가시키고, 물 대략 3kg을 최종적으로 가한다. 당해 공정에 소요되는 시간은 대략적으로 2시간이다.

그 다음, 캡슐화 용액을 원심성 필터로 분리하고, 여과하여 분리한 캡슐 입자를 물/메탄올(50중량%/50중량%)로 2회 세정하고, 여과하여 분리한 후, 40℃에서 건조시킨다.

캡슐 입자의 용량 평균 입자 직경은 대략 8.5 μ m이며, 이는 코어 재료 입자의 직경보다 분명히 크며, 직경은 캡슐화로 인해 증대되었다.

젤 재료의 실질적으로 유사한 두께(0.2 내지 0.3 μ m)는 다음에 기재하는 용매 분리법에 의한 중량 측정치로 계산된다.

현상제로서 소수성 콜로이드성 실리카 0.5중량부를 이렇게 수득한 마이크로캡슐 토너에 외부로부터 첨가한다.

비교 실시예 1

공기 충돌 분쇄법(제트 분쇄법)으로 제조된 시판되는 토너이고, 보다 구체적으로는 리코(Ricoh)가 시판하는 복사기 'FT-5520'용 토너인 토너를 사용하고, 위에서 언급한 복사기로 성능 평가를 수행한다.

비교 실시예 2

기계적 분쇄법으로 제조된 시판되는 토너이고, 보다 구체적으로는, 큐엠에스(QMS)가 시판하는 프린터 '마지컬러(Magicolor) 2CX'(상품명)용 토너인 토너를 사용하고, 리코가 시판하는 복사기 'FT-5520'으로 성능 평가를 수행한다.

위에서 기재한 실시예 1 내지 4에서 수득한 마이크로캡슐 토너와 비교 실시예 1 및 2의 시판되는 토너를 사용하여 복사기 'FT-5520'으로 실제 복사한다. 그 결과를 표 2에 기재한다.

(a) 내스펜트 토너 효과(anti-spent toner effect)

각각의 실시예와 비교 실시예의 토너 샘플을 사용하여 고품질 종이에 대해 실제 복사 시험을 수행한다. 토너 성분이 현상 슬러브에 닿고 감광체가 허용 한계량에 도달할 때까지 복사하고, 이 시점에서 복사된 종이의 시트수를 비교한다.

(b) 전사성

감광체로부터 복사된 기재인 고품질 종이로 전사되는 효율을 10,000시트를 복사한 후 토너 회수량을 기준으로 측정한다.

(c) 정착성

각각의 토너를 사용하여 고품질 종이에 화상을 형성시키고, 동일한 품질의 인쇄되지 않은 종이를 인쇄된 종이 위에 위치시킨 후, 인쇄된 화상을 마찰 시험기로 마찰시켜 인쇄되지 않은 종이를 강제로 전사시킨다.

화상에 대한 정착 속도를 150mm/sec로 설정하고 정착 온도를 150℃로 설정한다.

마찰 시험 조건을 2 lb의 하중(대략 907g)하에 20회 왕복으로 설정한다. 마찰 후, 마찰 전 초기 화상 밀도(A), 인쇄되지 않은 종이로의 전사 밀도(B) 및 종이의 비화상 영역의 밀도(C)를 액베드형 반사 농도계로 측정하고, 전사율을 수학적 $[(B-C)/A \times 100(\%)]$ 로 측정한다. 60% 이상의 전사율을 나타내는 하한 정착 온도 및 하한 정착 압력을 측정하고 비교한다.

(d) 화상 선명도

각각의 토너의 화상 선명도를 비교하고, 제조성, 가는선 분해능 및 OHP 광 투과성을 다음과 같이 평가한다.

제조성

제조성은 데이터퀘스트 캠페니(Dataquest Co.)가 시판하는 화상 이미지 샘플을 사용하여 그레이 스케일 단계(gray scale step) 0 내지 16으로 평가한다.

가는선 분해능

가는선 분해능은 데이터퀘스트가 시판하는 화상 샘플을 사용하여 가는선 패턴 0 내지 600dpi로 평가한다.

OHP 광 투과성

후지 제록스(Fuji Xerox)가 시판하는 PPC용 OHP 필름에 화상을 형성시키고, 화상 영역에서의 광 투과성(A)과 화상 부재 부분에서의 광 투과성(B)을 측정하고, 투과성을 $A/B \times 100(\%)$ 로 나타낸다.

(e) 보존 안정성

각각의 단계로 제조된 토너를 60°C 50%RH(상대 습도)의 조건하에 8시간 동안 보존한 후, 토너를 일정 시간 동안 100메쉬의 메쉬로 통과시키고, 잔류 메쉬를 사용된 샘플의 양으로 나누어 수득한 값을 %로 나타낸다. 보존하는 동안 토너 입자의 응집이 이 값을 높일 수 있다. 응집은 주로 토너 조성물 속의 50°C 이하의 저융점 물질에 의해 일어난다. 기호 '○'은 0.5% 이하의 잔류 메쉬를 나타내고, '×'은 0.5%를 초과하는 잔류 메쉬를 나타낸다.

[표 2]

| 평가 항목 | | 실시에 1 | 실시에 2 | 실시에 3 | 실시에 4 | 실시에 5 | 비교 실시에 1 | 비교 실시에 2 |
|------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 내스펜트 토너 효과 | | 50,000 | 50,000 | 50,000 | 50,000 | 50,000 | 20,000 | 20,000 |
| 전사 특성 | | 99.8 | 99.8 | 99.8 | 99.8 | 99.8 | 95 | 99 |
| 감광체(%) | | | | | | | | |
| 정착성 | 하한 압력 (kg/cm ²) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 400 | 300 |
| | 하한 온도 (°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 140 | 130 |
| 화상 선명도 | 제조성 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 8 | 8 |
| | 가는선 분해능(dpi) | 600 | 600 | 600 | 600 | 600 | 300 | 300 |
| | OHP 광 투과성(%) | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 90 | 92 |
| 보존 안정성 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

산업성이용가능성

본 발명의 정전하 화상 현상용 토너는 코어와 쉘로 구성된 마이크로캡슐 토너 입자이다. 또한, 유리전이 온도가 비교적 낮고 평균 분자량이 비교적 낮은 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체가 코어 재료 속의 결핵 수지로서 사용되고/되거나 유리전이온도가 비교적 높고 수평균 분자량이 비교적 높은 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 중합체가 쉘 재료 속의 피복 수지로서 사용된다.

당해 토너는 가열 정착형 복사 장치에 사용할 수 있고 보존 안정성이 우수하기 때문에, 고급의 선명한 화상을 생성시키고 내스펜트 토너 효과, 전사성, 정착성 및 비오프셋 특성이 우수하다.

또한, 본 발명의 토너는 저온 가열형 복사 장치에서도 충분한 정착성을 나타내는 점에서 우수하다.

또한, 가열 롤러 정착형 장치에 있어서도, 본 발명의 토너를 사용하면 가열 칼로리의 상당한 감소를 쉽게 달성할 수 있으며, 따라서 복사 장치의 에너지 절감에 기여할 수 있다.

또한, 실리콘 오일 또는 왁스와 같은 이형용 가능 부재제를 쉘 재료에 혼입시킴으로써 오일을 가열 롤러

표면으로 공급할 필요가 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이는 유리전이온도가 -20°C 내지 60°C 미만이고 수평균 분자량이 100 내지 20,000이다)를 함유하는 결착 수지와 착색제를 포함하는 코어와 당해 코어용 피복 수지를 포함하는 웰로 이루어진 마이크로캡슐 토너 입자를 포함하는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 피복 수지가 스티렌 및 이의 유도체, (메트)아크릴산, 말레산, 무수물 및 이의 유도체, 비닐 단량체(예: 질소 함유 비닐 화합물, 비닐 아세탈, 비닐 클로라이드 및 비닐 아세테이트), 비닐리덴 단량체 및 올레핀 단량체의 단독중합체 및 공중합체; 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 폴리 아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 로진 및 개질된 로진과 같은 촉합 중합체; 테르펜 수지, 지방 탄화수소 수지 및 지방 사이클릭 탄화수소 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지인, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 3

착색제와 결착 수지를 포함하는 코어와 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이는 유리전이온도가 60°C 내지 180°C 이고 수평균 분자량이 1,000 내지 100,000이다)를 함유하는 코어 피복용 수지를 포함하는 웰로 이루어진 마이크로캡슐 토너 입자를 포함하는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 4

제3항에 있어서, 결착 수지가 스티렌 중합체, 스티렌 단량체와 (메트)아크릴산 에스테르와의 공중합체, 아크릴산 수지, 폴리에스테르 수지 및 에폭시 수지로부터 선택된 가열 정착용 결착 수지 1종 이상과 왁스, 올레핀 중합체, 스티렌 수지, 에폭시 수지 및 폴리에스테르 수지로부터 선택된 압력 정착용 결착 수지 1종 이상으로 구성되는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 5

제1항에 있어서, 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체(이의 유리전이온도는 60°C 내지 180°C 이고 수평균 분자량은 1,000 내지 100,000이다)를 함유하는 피복 수지가 웰 재료로서 사용되는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 6

제1항에 있어서, 코어 재료를 구성하는, 사이클릭 구조를 갖는 올레핀 공중합체가 아크릴산 또는 말레산 무수물로 개질되는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 7

제1항에 있어서, 왁스가 코어 재료를 구성하는 결착 수지 및/또는 웰 재료를 구성하는 피복 수지에 혼입되어 있는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 8

제3항에 있어서, 왁스가 코어 재료를 구성하는 결착 수지 및/또는 웰 재료를 구성하는 피복 수지에 혼입되어 있는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 9

제7항에 있어서, 왁스가 지방산 아마이드 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스 및 산 개질된 폴리프로필렌 왁스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 왁스인, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 10

제8항에 있어서, 왁스가 지방산 아마이드 왁스, 산화된 폴리에틸렌 왁스 및 산 개질된 폴리프로필렌 왁스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 왁스인, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 11

제1항에 있어서, 실리카 마이크로분말이 외부로부터 첨가되거나 마이크로캡슐 토너 입자 표면에 피복되는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 12

제3항에 있어서, 실리카 마이크로분말이 외부로부터 첨가되거나 마이크로캡슐 토너 입자 표면에 피복되는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 13

제1항에 있어서, 마이크로캡슐 토너 입자가, 착색제가 분산되어 있는 결착 수지의 우수한 용매 용액을, 피복 수지의 불량한 용매 용액 속으로 적하하여 코어 재료 주위에 웰 재료를 침전시킴을 포함하는 재침전법으로 제조되는, 정전하 화상 현상용 토너.

청구항 14

제3항에 있어서, 마이크로캡슐 토너 입자가, 착색제가 분산되어 있는 결착 수지의 우수한 용매 용액을 피복 수지의 불량한 용매 용액 속으로 적하하여 코어 재료 주위에 쉘 재료를 침전시킴을 포함하는 제침전법으로 제조되는, 정전하 화상 현상용 토너.